

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-155417

(43)Date of publication of application : 06.06.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/033
G03F 7/00
G03F 7/027

(21)Application number : 11-176046

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 22.06.1999

(72)Inventor : TANAKA SHINJI
SASASHITA KATSUTOSHI
ISONO MASANAO

(30)Priority

Priority number : 10180917 Priority date : 26.06.1998 Priority country : JP

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND ITS MANUFACTURE AND PRINTING PLATE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the photosensitive resin material for a flexographic printing plate developable without adding a surfactant and an alkali metal salt into a developing solution and good in image reproducibility.

SOLUTION: The photosensitive resin composition comprises (A) a polymer obtained from water-dispersible latex, (B) a hydrophilic photopolymerizable monomer, and (C) rubber, and (D) a photopolymerization initiator, and it is manufactured by mixing (A) the water-dispersible latex with (B) the hydrophilic photopolymerizable monomer to form the (E) component and then, kneading this (E) component with the (C) rubber and the (D) photopolymerization initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-155417

(P2000-155417A)

(43) 公開日 平成12年6月6日 (2000. 6. 6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/033		G 0 3 F 7/033	
7/00	5 0 2	7/00	5 0 2
7/027		7/027	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-176046	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成11年6月22日 (1999. 6. 22)	(72) 発明者	田中 良二 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内
(31) 優先権主張番号	特願平10-180917	(72) 発明者	笹下 勝利 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内
(32) 優先日	平成10年6月26日 (1998. 6. 26)	(72) 発明者	磯野 正直 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、感光性樹脂組成物の製造方法および印刷版材

(57) 【要約】

【課題】 現像液中に界面活性剤やアルカリ金属塩などの添加剤を加えることなく現像でき、画像再現性の良好なフレキソ版用感光性樹脂組成物を提供できる。

【解決手段】 (A) 水分散ラテックスから得られる重合体、(B) 親水性光重合性モノマ、(C) ゴムおよび (D) 光重合開始剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。(A') 水分散ラテックスと (B) 親水性光重合性モノマを混合して (E) 成分とし、その後 (E) 成分と (C) ゴムと (D) 光重合開始剤を混練することを特徴とする感光性樹脂組成物の製造方法。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 水分散ラテックスから得られる重合体、(B) 親水性光重合性モノマ、(C) ゴムおよび (D) 光重合開始剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) 成分 100 重量部に対して、(B) 成分が 10～200 重量部、(C) 成分が 20～300 重量部、(D) 成分が 0.1～50 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 (A) 成分と (B) 成分の合計重量部が、(C) 成分の重量部に対して、比率が 1 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 (A) 成分中の重合体が、分子鎖中にブタジエン骨格またはイソプレン骨格を有することを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】 (A) 成分の重合体がポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、ポリイソプレンおよびこれらと他の重合性モノマ-との共重合体から選ばれる 1 種以上の (共) 重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】 (B) 成分の親水性光重合性モノマが、モノマ構造中にポリアルキレングリコールを有するモノマ、および/またはカルボキシル基、水酸基およびリン酸基から選ばれる 1 種以上の官能基を有するモノマであることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 7】 (A) 成分が、(B) 成分の親水性光重合性モノマ中に分散した形態を有することを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 8】 (A') 水分散ラテックスと (B) 親水性光重合性モノマを混合して (E) 成分とし、その後 (E) 成分と (C) ゴムと (D) 光重合開始剤を混練することを特徴とする感光性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 9】 (E) 成分から水分を除去した後に、その乾燥した (E) 成分と (C) 成分と (D) 成分とを混練することを特徴とする請求項 8 記載の感光性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 10】 支持体上に、請求項 1～7 いずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる感光層を塗設して構成されることを特徴とする印刷版材。

【請求項 11】 支持体上に、請求項 8 または 9 に記載の製造方法で得られた感光性樹脂組成物からなる感光層を塗設して構成されることを特徴とする印刷版材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は印刷版用感光性樹脂組成物およびそれを用いた印刷版材に関するものであり、特に水現像可能なフレキシ版材に関するものであ

る。

【0002】

【従来の技術】 塩素化ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリウレタン等のエラストマーを担体樹脂成分として、これにエチレン系不飽和化合物、光重合開始剤を配合した感光性樹脂組成物はエラストマーの特性を生かして、フレキシ印刷版材として有用であり、米国特許第 2948611 号、米国特許第 3024180 号、特公昭 51-43374 号公報等のように、多くの提案がなされている。

【0003】 このような感光性樹脂固形版材は、ハロゲン化炭化水素現像を必要としていたため、水で現像できる感光性樹脂固形フレキシ印刷版材の開発が望まれ、提案されている。

【0004】 その方法として、米国特許第 4517279 号、米国特許第 5372913 号、米国特許第 5424172 号には、カルボキシル化ニトリルゴムなどの親水性ポリマとニトリルゴムなどの疎水性ポリマを組成中に含有する方法が提案されているが、ポリマが現像液中に分散するためには、現像液がアルカリ水や界面活性剤水といった水に何らかの添加物を加えたものでないと現像できないという問題がある。

【0005】 また、米国特許第 4275142 号、米国特許第 4272608 号、特開昭 51-63903 号公報、特開昭 53-10648 号公報、特開昭 61-22339 号公報には、カルボキシル基を有するポリマが金属塩やアンモニウム塩を形成したものを含有する感光性樹脂組成物が提案されている。しかし、組成物が液状であったり、印刷版として使用する場合に十分な耐水性が得られなかったり、印刷時の機械的強度が不足したり、現像液がアルカリ水や界面活性剤水といった水に何らかの添加物を加えたものでないと現像できないという問題があった。

【0006】 塩構造を形成する方法の中でも、米国特許第 5348844 号、米国特許第 5350661 号、米国特許第 5229434 号、特公平 5-6178 号公報には、カルボキシル基を有する水分散ラテックス重合体やマイクロゲル粒子をアンモニウムと塩構造を形成させ、その結果、水現像性と耐水性を両立する方法が提案されている。しかし、フレキシ印刷に耐える十分な耐刷力がなかったり、内部架橋した粒子を含有するために、現像時にゲル粒子が粒子の形態で残存や脱離し、水現像後のレリーフエッジに凹凸があり、その為に微小なレリーフの画像再現性が低下するとい問題が存在していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題を鑑みて、現像液中に界面活性剤やアルカリ金属塩などの添加剤を加えることなく現像でき、画像再現性の良好なフレキシ版用感光性樹脂組成物を提案することを課題と

(3)

3

する。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の感光性樹脂組成物は上記課題を解決するために主として次の構成を有する。すなわち、「(A) 水分散ラテックスから得られる重合体、(B) 親水性光重合性モノマ、(C) ゴムおよび (D) 光重合開始剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。」である。

【0009】また、本発明の感光性樹脂組成物の製造方法は上記課題を解決するために主として次の構成を有する。すなわち、「(A') 水分散ラテックスと (B) 親水性光重合性モノマを混合して (E) 成分とし、その後 (E) 成分と (C) ゴムと (D) 光重合開始剤を混練することを特徴とする感光性樹脂組成物の製造方法。」である。

【0010】さらに、本発明の印刷版材は上記課題を解決するために主として次の構成を有する。すなわち、「支持体上に、(A) 水分散ラテックスから得られる重合体、(B) 親水性光重合性モノマ、(C) ゴムおよび (D) 光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物からなる感光層を塗設して構成されることを特徴とする印刷版材。」である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0012】本発明における (A') 水分散ラテックスとは重合体粒子を分散質として水中に分散したものであり、(A) 水分散ラテックスより得られる重合体とは、この (A') 水分散ラテックスから水を取り除いて得られる重合体そのものをいう。

【0013】本発明の感光性樹脂組成物を構成する

(A) 成分である水分散ラテックスから得られる重合体は、(A') 水分散ラテックス中に粒子の電氣的反発力により分散しており、この電荷は乳化剤、保護コロイド、ポリマなどの電離や吸着により引き起こされているものである。

【0014】これら (A') 水分散ラテックスは、水を蒸発すると、(A) 水分散ラテックスより得られる重合体となり、連続皮膜を形成する性質を有するものである。水分散ラテックスから得られる重合体でも、粒子中の架橋密度の高いものでは、連続皮膜を形成しにくいことから、内部架橋していないものまたは粒子中の架橋密度の低いものが好ましく用いられる。

【0015】具体的には、ポリブタジエンラテックス、天然ゴムラテックス、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス、ポリクロロブレンラテックス、ポリイソブレンラテックス、ポリウレタンラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス、ビニルピリジン重合体ラテックス、ブチル重合体ラテックス、チオコ

4

ール重合体ラテックス、アクリレート重合体ラテックスなどの水分散ラテックス重合体やこれら重合体にアクリル酸やメタクリル酸などの他の成分を共重合して得られる重合体が挙げられる。この中でも分子鎖中にブタジエン骨格またはイソブレン骨格を含有する水分散ラテックス重合体が、硬度の点から好ましく用いられる。具体的には、ポリブタジエンラテックス、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス、ポリイソブレンラテックスが好ましい。

【0016】本発明の (B) 成分の親水性光重合性モノマは、(A) 成分が凝集することを防止する働きを持つものである。つまり、(A) 成分の粒子表面に (B) 成分の皮膜を形成することで粒子同士の凝集を防止することを意図するものである。したがって、(A) 成分が、(B) 成分中に分散した形態を有することが好ましい。

【0017】このような (A) 成分が凝集することを防止する働きを持つものとして、本発明においては (B) 成分として親水性モノマを用いるものである。本発明において、親水性モノマとは、分子構造中に次のような構造を有するエチレン性不飽和結合を有する化合物をいう。

【0018】モノマ構造中にポリアルキレングリコールを有するもの、カルボキシル基を含有するもの、水酸基を含有するもの、リン酸基を含有するものが挙げられる。

【0019】具体的には、ポリアルキレングリコールを有するモノマとして、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシペンタエチレングリコール(メタ)アクリレートなどフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシトリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどのフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、その他としてポリエチレングリコールポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、クレジルポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、な

(4)

5

どが挙げられる。

【0020】水酸基を有するモノマとして、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、 β -ヒドロキシ- β' - (メタ)アクリロイルオキシエチルフタレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0021】カルボキシル基を有するモノマとして、 β -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、コハク酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0022】リン酸基を有するモノマとして、2-(メタ)アクリロイルオキシアシッドホスフェート、トリス(アクリロイルオキシ)ホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、カプロラクトン変性2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェートなどが挙げられる。なお、ここで・・・(メタ)アクリレートとあるのは、・・・メタアクリレートまたは・・・アクリレート、を意味する。

【0023】このなかでも、モノマ構造中にポリアルキレングリコールを有するもの、カルボキシル基を含有するもの、水酸基を含有するもの、リン酸基を含有するものが(A)成分の凝集防止効果が高いという点で好ましく用いられる。

【0024】これら(B)成分の含有量は(A)成分100重量部に対して10~200重量部であることが好ましい。10重量部以上とすることで架橋密度が不足することなく画像再現性が満足するものが得られ、200重量部以下とすることでレリーフが脆くなることもなく、また組成物から(B)成分が経時で分離してくることもないので好ましい。

【0025】本発明においては、本発明の効果を阻害しない範囲において、必要に応じて、疎水性モノマを加えることもできる。疎水性モノマとは、一般に強い極性を有する官能基をモノマ中に持たないモノマであり、水やエタノールへの溶解性の低いモノマである。

【0026】具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート、クロロエチル(メタ)アクリレート、クロロプロピル(メタ)アクリレー

6

ト等のハロゲン化アルキル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレートなどのフェノキシアルキル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

【0027】これら疎水性モノマを加える場合その含有量は、(A)成分100重量部に対して200重量部以下が好ましい。200重量部以下とすることで、水現像性が優れ、良好なレリーフを得ることができる。

【0028】(C)成分であるゴムとしては、汎用ゴム、エラストマーとして知られたもの、具体的には、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、イソプレングム、スチレンイソプレングム、スチレンブタジエンゴム、エチレン-プロピレン共重合体、塩素化ポリエチレンなどが挙げられる。これらゴム成分を加えなければ、感光性樹脂組成物のゴム弾性を増加させ、水性インキ耐性を発現することができない。

【0029】(C)成分の含有量としては、(A)成分100重量部に対して20~300重量部であることが好ましい。20重量部以上とすることで印刷版の耐水性が良好であり、また反発弾性率が低下し、印刷品質が低下する恐れがなくて好ましい。300重量部以下とすることで、水現像性が良好で好ましい。

【0030】また、(A)成分と(B)成分の合計重量部が、(C)成分の重量部に対して比率が1以上であることが好ましい。1以上であると、水現像スピードが早く、実用に適した使用ができる。

【0031】また、本発明の感光性樹脂組成物中には

(D)成分として光重合開始剤を加えるものである。光重合開始剤としては、光によって重合性の炭素-炭素不飽和基を重合させることができるものであれば全て使用できる。なかでも、光吸収によって、自己分解や水素引き抜きによってラジカルを生成する機能を有するものが好ましく用いられる。例えば、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、アセトフェノン類、ジアセチル類などである。光重合開始剤の配合量としては、(A)成分100重量部に対して0.1~50重量部の範囲が好ましい。0.1重量部以上とすることで、開始効率が減少することなく、画像再現性が良好である。50重量部以下とすることで感度が高すぎることなく、露光時間のコントロールが容易となるので好ましい。

【0032】本発明の感光性樹脂組成物には、可塑剤を加えることもできる。この可塑剤としては、一般的に版材を柔軟化する性質を有するものであれば特に限定されるものではないが、(A)成分や(C)成分であるポリマ成分と相溶性が良好なものが好ましい。より好ましく

(5)

7

は、室温で液状のポリエン化合物やエステル結合を有する化合物である。室温で液状のポリエン化合物としては、液状のポリブタジエン、ポリイソブレン、さらにこれらの末端基あるいは側鎖を変性したマレイン化物、エポキシ化物などがある。エステル結合を有する化合物としては、フタル酸エステル、リン酸エステル、セバシン酸エステル、アジピン酸エステル、分子量1000～3000のポリエステルが挙げられる。

【0033】これら可塑剤成分を加える場合には、光架橋前の固形版としての強度を十分なものとする観点から、(A)成分100重量部に対して0～100重量部が好ましい。

【0034】本発明の感光性樹脂組成物の熱安定性を上げる為に、従来公知の重合禁止剤を添加することもできる。好ましい重合禁止剤としては、フェノール類、ヒドロキノン類、カテコール類などが挙げられる。これらの配合量は、全感光性樹脂組成物に対して、0.001～5重量%の範囲で使用する事が一般的である。

【0035】また、他の成分として、染料、顔料、界面活性剤、消泡剤、紫外線吸収剤、香料などを添加することができる。

【0036】本発明の感光性樹脂組成物は、(A)成分である水分散ラテックスから得られる重合体が、(B)成分である親水性モノマ中に分散した形態を有してことが好ましい。このような形態を有することで、(A)成分の水分散ラテックスから得られる重合体同士が融着することなく組成物中に存在できる。

【0037】これら感光性樹脂組成物の形態は電子顕微鏡により観察できる。感光性樹脂組成物に紫外線を照射して光硬化した後に、厚み約200 μ mの薄膜切片にして、必要であればオスミウム染色やリンタンクステン染色を行い、透過型電子顕微鏡を使用して感光性樹脂組成物の形態を観察することができる。

【0038】本発明の感光性樹脂組成物を製造する方法としては、(A')成分と(B)成分を混合したものを(E)成分として用意しておくのが好ましい。このようにすることで、(A')成分に(B)成分が吸着された状態が作られ、(A)成分の融着を防止することができる。

【0039】(E)成分と(C)成分と(D)成分を混練設備で混練しながら脱水することにより、感光性樹脂組成物を得ることができる。

【0040】また、(E)成分を乾燥機で脱水した後に、(C)成分と(D)成分を押出機やニーダーなどの混練設備で混練することにより感光性樹脂組成物を得ることもできる。生産性から見ると、(E)成分を乾燥機で先に脱水する方法が好ましい。

【0041】混練設備としては、2軸押出機、単軸押出機、ニーダー、パンバリーミキサーなどが挙げられるが特に限定するものではない。

8

【0042】この感光性樹脂組成物を用いて、接着剤を塗布した支持体に、押出機により溶融押し出しし、粘着防止層を塗布したカバーフィルムを感光層上に密着させることで印刷版用感光性樹脂版を得ることができる。また、支持体とカバーフィルムの間に感光性樹脂組成物を挟み込み加熱プレスなどの必要な厚さまで押さえ込むことによっても印刷版用感光性樹脂版を得ることができる。支持体としてはスチール、ステンレス、アルミニウムなどの金属やポリエステルなどのプラスチックシート、スチレン-ブタジエンゴムなどの合成ゴムシートが好ましく使用される。感光層の厚みは0.01～10mmの厚さに形成することが好ましい。0.01mmより小さいと、レリーフ深度が不足しフレキソ印刷版として使用することができない。10mmより大きいと、版材が非常に重くなり、実用上、印刷版として使用することが難しい。

【0043】このようにして得られた感光性樹脂版に印刷用のレリーフ像を形成するためには、まず、支持体側より、通常300～400nmの波長を照射できる高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯、カーボンアーク灯、ケミカル灯により紫外線を照射し、その後、カバーフィルムを剥離した感光層上にネガティブまたはポジティブの原画フィルムを密着させ紫外線照射し、光重合によって光硬化を行わせる。

【0044】次に、未重合部分を水使用のスプレー式現像装置やブラシ式洗い出し機により溶出させることにより支持体上にレリーフ像を形成することができる。これを乾燥後、活性光線処理して印刷版材を得ることができる。

【0045】本発明の感光性樹脂組成物は、フレキソ印刷用に用いることが最も適しているが、樹脂凸版印刷用、平版印刷用、凹版印刷用、孔版印刷用、フォトレジストとして使用することも可能である。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例で詳細に説明する。

【0047】(合成例1)原料として水100重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2重量部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル3重量部、過硫酸カリ0.3重量部、t-ドデシルメルカプタン0.2重量部、メチルメタクリレート29重量部、メタクリル酸1重量部、ブタジエン70重量部を50℃で20時間反応させ、数平均粒子径140nm、ガラス転移温度-52℃、固形分濃度50.5%の水分散ラテックスゴムを得た。

【0048】(合成例2)原料として、水65重量部、不均化ロジン酸カリウム1.3重量部、オレイン酸カリウム1.7重量部、アルキルスルホン酸ナトリウム1.5重量部、t-ドデシルメルカプタン0.05重量部、パラメンタンヒドロペルオキシド0.1重量部、硫酸鉄0.003重量部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム

50

(6)

9

塩0.006重量部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.005重量部、硫酸カリウム1.2重量部、ブタジエン100重量部を使用し、重合温度5℃の低温重合により反応させた。重合転換率は約60%であった。数平均粒子径350nm、固形分濃度55%の水分散ラテックスゴムを得た。

【0049】(合成例3) 合成例1において、メチルメタクリレート50重量部、ブタジエン50重量部に変更して、他は同様の方法により反応させ、数平均粒子径160nm、ガラス転移温度-27℃、固形分濃度50.0%の水分散ラテックスゴムを得た。

【0050】(合成例4) 合成例1において、メチルメタクリレート24重量部、メタクリル酸の代わりにアクリル酸を1重量部、ブタジエン75重量部に変更して、他は同様の方法により反応させ、数平均粒子径180nm、固形分濃度50.5%の水分散ラテックスゴムを得た。

【0051】(実施例1) まず、(A')成分である合成例1を33.6重量部(固形分((A)成分として)で17重量部)と合成例2を14.5重量部(固形分で8重量部)、(B)成分であるフェノキシポリエチレングリコールアクリレート16重量部とグリセリンポリエーテルポリオールと無水コハク酸と2-ヒドロキシエチルアクリレートの重縮合物14重量部を予め混合して、120℃に加熱した乾燥機で2時間水分を蒸発させて得られたものを(E)成分とした。一方、(C)成分であるポリブタジエンゴム20重量部(日本ゼオン社製“Nipol”1220L)とニトリルゴム20重量部(日本ゼオン社製“Nipol”1042)を140℃に加熱した200mlの容量を持つラボニーダーミル

((株)トーシン社製)で10分間混練した。その後、(E)成分をラボニーダーミル中に投入し、さらに10分間混練した。その後、(D)成分として光重合開始剤を1重量部、可塑剤としてジオクチルフタレート2重量部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.1重量部を投入して、5分間混練し、感光性樹脂組成物を得た。

10

【0052】このようにして得られた感光性樹脂組成物を、125μmのポリエチレンテレフタレートフィルムに予めポリエステル系接着剤を塗布した基板と、100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムに予めポリビニルアルコール系ポリマを塗布したカバーフィルムとの間に挟み、150℃に加熱したプレス機で感光性樹脂層の厚みが3mmになるようにプレスし、感光性樹脂印刷版を得た。

【0053】感光性樹脂層を電子顕微鏡を観察したところ、(A)成分の合成例1から得られる重合体粒子が(B)成分に分散した形態となっていることが確認できた。

【0054】この感光性樹脂印刷版を支持体側から、20Wケミカル灯を15本並べた露光装置で15cmの距離から1分間露光した。その後、カバーフィルムを剥がし、感光性樹脂層上に、画像再現性評価用ネガフィルム(150線3%網点、直径200μm独立点、幅50μm細線を持つ)を真空密着させ、同じケミカル灯で10分間露光した。露光終了後、水を入れたブラシ式洗い出し機(液温40℃)で現像行った。9分間で700μmのレリーフ像が形成された。その後60℃に加熱した乾燥機で水分を除去した。その後、活性光線の後露光を行い、印刷版を得た。形成された画像を目視により評価したところ、ネガフィルムに忠実に再現していることがわかった。

【0055】この印刷版の反発弾性率は32%、水膨潤率は1.8%、ショアA硬度は57であった。

【0056】この印刷版を使用してフレキソ印刷機で水性インキを用いた100000枚の印刷試験を行い、良好な印刷物を得た。なお、この場合、印刷物がネガどおり印刷されていれば、良好な印刷物と判断した。

【0057】この印刷版の組成物を表1に、現像スピード、画像再現性、水膨潤率、ショアA硬度、反発弾性率、フレキソ印刷試験の結果を表2にまとめた。

【0058】

【表1】

(7)

11

12

表1

実施例	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分	その他
1	合成例1: 17 合成例2: 8	モノマ1: 16 モノマ2: 14	BR: 20 NBR1: 20	開始剤: 1	MEHQ: 0.1
2	合成例1: 22	モノマ1: 34 モノマ2: 5	BR: 10 NBR1: 24	開始剤: 1	MEHQ: 0.1
3	合成例3: 22	モノマ1: 20 モノマ3: 18	NBR2: 20 NBR3: 20	開始剤: 1	MEHQ: 0.1
4	合成例1: 17 合成例2: 8	モノマ1: 16 モノマ2: 14	BR: 20 NBR3: 20	開始剤: 1	MEHQ: 0.1
5	合成例2: 8 合成例4: 17	モノマ1: 17 モノマ2: 16	BR: 12 NBR2: 36 NBR3: 4	開始剤: 1	MEHQ: 0.1
6	合成例1: 17 合成例2: 8	モノマ1: 10 モノマ2: 10	BR: 13 NBR2: 25 NBR3: 13	開始剤: 1	MEHQ: 0.1
7	合成例1: 17 合成例2: 8	モノマ1: 16 モノマ2: 14	BR: 12 NBR2: 24 NBR3: 4	開始剤: 1	MEHQ: 0.1
比較例	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分	その他
1	なし	モノマ1: 16 モノマ2: 14	BR: 20 NBR1: 20	開始剤: 1	MEHQ: 0.1
2	合成例1: 17 合成例2: 8	なし	BR: 20 NBR1: 20	開始剤: 1	MEHQ: 0.1 モノマ4: 30
3	合成例1: 17 合成例2: 8	モノマ1: 16 モノマ2: 14	BR: 20 NBR1: 20	開始剤: 1	MEHQ: 0.1

単位は全て重量部。

但し、(B) 成分は固形分重量部を記載している。

<表中の略記号>

BR : ブタジエンゴム (日本ゼオン社製 Nipol™1220L)

NBR1 : ニトリルゴム (日本ゼオン社製 Nipol™1042)

NBR2 : 部分架橋ニトリルゴム (日本ゼオン社製 Nipol™DN214)

NBR3 : カルボキシル化NBR (日本ゼオン社製 Nipol™1072)

モノマ1 : フェノキシエチレングリコールアクリレート

モノマ2 : グリセリンポリエーテルポリオールと無水コハク酸と2-ヒドロキシエチルアクリレートの重縮合物

モノマ3 : ノニルフェニルテトラエチレングリコールメタクリレート

モノマ4 : ラウリルアクリレート

開始剤 : ベンゾルジメチルケタール

MEHQ : ハイドロキノンモノメチルエーテル

【0059】

* * 【表2】

表2

実施例	現像スピード ($\mu\text{m}/\text{分}$)	硬度 (Jg/A)	反発弾性率 (%)	画像再現性	水膨潤率 (%)	印刷適性
1	7.8	5.7	3.2	○	1.8	○
2	19.7	5.1	3.8	○	2.6	○
3	7.4	3.2	3.7	○	1.0	○
4	7.3	5.0	3.2	○	1.5	○
5	22.3	5.6	3.0	○	1.9	○
6	7	4.6	3.3	○	1.4	○
7	10.5	5.7	3.3	○	1.7	○
比較例						
1	混練不良であった。					
2	水現像できなかった。					
3	ゲル粒子存在し、レリーフ再現性不良であった。					

硬度: 室温25℃雰囲気下での硬度

反発弾性率: 5.8gの鉄球を印刷版上に落下したときの落下距離に対する戻った距離の割合

画像再現性: ○: ネガフィルムに忠実に再現している。

×: ネガフィルムに忠実に再現していない。

水膨潤率: 水24時間浸せきしたときの重量増加率。

印刷適性: ○: 印刷版のレリーフエッジ、表面に変化なく印刷できる。

×: 印刷版のレリーフエッジ、表面に削れが見られる。

【0060】(実施例2~7、比較例1~2)表1に示す組成物によって実施例1と同様に印刷版材を得た。得られた印刷版材に実施例1と同様に露光し、レリーフ深度が約700 μm になるように現像した。実施例1と同様に現像スピード、画像再現性、水膨潤率、ショアA硬度、反発弾性率、フレキシ印刷試験の結果を表2

に併せてまとめた。

【0061】実施例2~6については、実施例1と同様に感光性樹脂層を電子顕微鏡を観察したところ、(A)成分の合成例1から得られる重合体粒子が(B)成分に分散した形態となっていることが確認できた。(形態観察)実施例7の組成物を、実施例1で使用した

(8)

13

ケミカル灯により、支持体側から5分、カバーフィルムを剥離した後に感光性樹脂側から10分から露光した。その後、凍結超薄膜切片法により約200nmの厚さの試料を作製し、それを透過型電子顕微鏡（日立製H-600型）により形態観察した。その結果を図1（倍率40000倍）に示す。

【0062】図1から分かるように、(B)成分である親水性モノマ（図の白色部）の中に、(A)成分である水分散性ラテックスゴムの粒子（図の約200nmの球状成分）の存在することが観察される。

【0063】この(A)成分が(B)成分の中に存在する構造部分が親水性を帯びているので、この構造を有することによって水現像性が発現しているものと考えられる。

【0064】（比較例3）実施例1と同一組成で組成物作製方法を次のように行った。ラボニーダーミル（（株）トーシン社製）を140℃に加熱し、ここへ(C)成分を入れて10分間混練した。ここへ、(A')成分である合成例1を予め乾燥機で乾燥し水分を除去した後に、添加し混練した。合成例2も同様に乾燥した後に添加し混練した。その後、(B)成分2種類

14

を予め混合した液体を添加し混練した。最初、組成物がラボニーダーミル中で滑り、うまく混練できなかったが、次第に混練されていった。次に、(D)成分やその他の添加剤を添加して混練し組成物を得た。

【0065】実施例1と同様に、感光性樹脂版を得て、その後、実施例1と同様に露光現像を行い印刷版を得た。

【0066】印刷版を見たところ、現像により洗い出された面にゲル状の粒子が多数存在していた。これは、水分散ラテックス重合体が乾燥により凝集したものと考えられる。また、レリーフのところどころで、ゲル状粒子がとれて、ネガフィルムどおりにレリーフが再現されていないのがわかった。

【0067】

【発明の効果】現像液中に界面活性剤やアルカリ金属塩などの添加剤を加えることなく現像でき、画像再現性の良好なフレキソ版用感光性樹脂組成物を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例7の組成物の露光後の透過型電子顕微鏡写真（倍率40000倍）

【図1】

